

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-221758

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

3 2 5

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開

平成1年(1989)9月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 昭63-45799

⑰ 出 願 昭63(1988)3月1日

⑱ 発 明 者 今 田 俊 治 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所加工  
紙工場内⑲ 発 明 者 長 谷 川 芳 行 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所加工  
紙工場内

⑳ 出 願 人 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

㉑ 代 理 人 弁理士 竹内 代 守 殿 殿

## 明 細 書

1 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2 特許請求の範囲

1) 分子量が1,000から10<sup>7</sup>の間に少くとも3つの極大値を有する分子量分布の重合体を樹脂成分とすることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

2) GPC測定で極大値のピークにおいて、次式を満足する請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

$$(\text{最大ピークの高さ}) / (\text{第3番目の高さ}) < 4$$

3) 樹脂成分がスチレン / (アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル) 95 / 5 ~ 50 / 50の重合体である請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真法、静電記録法もしくは静電印刷法等で用いられる静電荷像現像用トナーに存

し、特に自動原稿送り装置、自動両面コピー装置付電子写真複写機におけるよごれを発生し難く、現像機内での攪拌による微粉の発生が少なく現像剤ライフの長い、トナーに関する。

(従来の技術)

従来の静電荷像現像用トナーには、例えば特公昭59-13731号公報、特公昭55-6895号公報に見られるように2つの極大値を有する重合体を樹脂成分とするトナーが知られており、多く用いられていた。

かかるトナーは定着性とオフセット性を同時に満すものとして考案されたものであり、それらの点では一応満足すべき結果を与えている。

(発明が解決すべき課題)

しかしながら電子写真複写機の進歩とともに、自動原稿送り装置、自動両面コピー装置を備えた複写機や現像剤の長寿命化が要求される複写機においては、そのトナーに用いられている樹脂の力学的破壊強度の弱いことが問題となる。

即ち前記の如き重合体を用いたトナーでは定着

性やオフセット性に優れているものの、自動原稿送り装置を用いたときや、自動両面コピーをしたときには複写定着されているトナーが供給されている紙でこすられることにより、供給紙の裏面をトナーで汚すいわゆる裏汚れを発生し易く、更にコピー枚数の増加とともに、複写機の現像器内においてトナーがキャリアとの機械的(力学的)衝突力によつて粉碎され、微粉が生じる。そのため、印刷画像にかぶりを生じたり、画像濃度の低下を引き起こすことが知られている。

本発明者は鋭意この点を解決すべく検討したところ、2つの極大値を持つ重合体を用いて作成したトナーの機械的強度の弱いことが原因をなすものであることに着目し、その点を解決する必要があることを見出した。

(課題を解決するための手段)

本発明の構成は以下のとおりである。すなわち分子量が $1.0 \times 10^4$ から $10^7$ の間に少なくとも3つの極大値を有する分子量分布の重合体を樹脂成分とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーで

弱いことから長期間に亘る使用の場合、現像機中で微粉が発生し、かぶりやコピー濃度低下の原因となつたり、また自動原稿送り装置や自動両面コピー機能を使用した場合、コピー原稿とコピー紙との摩擦により、汚れが発生する。

本発明者はこのような問題点を解消するには重合体中の各分子量成分が互いにかみ合い、高分子材料特有の粘弾性を持つようにすることが有効であることに着目したものである。

なお樹脂の破壊強度のみに着目すれば、分子量分布が正規分布もしくはこれに近似した分布を持つ重合体を用いればよいことは周知のことである。しかしながらこのような重合体では定着とオフセットを満足させることは困難である。

即ち破壊強度と定着、オフセット性を共に満足するものは前記本発明の手段によつて達成される。

本発明のトナーを製造するには①あらかじめ3つ以上の極大値を有する重合体を用い、それを磁性体、電荷制御剤、染料、顔料等の他成分と混合してトナーとする方法、②分子量分布の異なる2

つて、上記トナーにおいて、GPC測定で極大値のピークが次式を満足するものが好ましい。

$$(\text{最大ピークの高さ}) / (\text{第3番目の高さ}) < 1$$

又、重合体としてスチレン/アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル共重合体を用いるときは、両者の比率が95/5~50/50の重合体为好ましいものである。

2つの極大値を持つ重合体の機械的(力学的)強度は弱く、破壊され易い理由はミクロ的には重合体が相分離をしていることによる。

高分子材料においては、その分子量が著しく異なると、互いに相容性を低下し、混合し難くなり、相分離構造をとる。そのような状態では低分子部と高分子部のかみ合いが殆んど無くなり、高分子材料に衝撃力を与えた場合、機械的(力学的)強度の弱い低分子部において破壊が起る。

従つて上記2つの極大値を持つ従来の重合体を樹脂成分として用いたトナーは、その破壊強度が

種以上の重合体をトナー製造時に熔融混合して3つ以上の極大値を持つようにする方法——即ち極大値を1ヶ有する重合体であつて極大値が互いに相違する3種の重合体、又は極大値を2つ有する重合体と1つの重合体(極大値は重ならないもの)を用い、他のトナー成分とともにトナー製造時に熔融混合する方法等が考えられるが、後者の方法では重合体の十分な混合をするのに手間がかかり、かつ必ずしも十分とは云えず、分子量の異なる重合体(分子)同志のかみ合いが不十分となり易いので、前者①の方法の方が好ましい方法と云える。

本発明でいう樹脂成分を構成するスチレンとしてはスチレン、0-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-tert-ヘキシルスチレン、p-tert-オクチルスチレン、p-tert-ノニルスチレン、p-tert-デシルスチレン、p-tert-ドデシルスチレン、

レン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等が、又、アクリル酸エステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル等が、さらに、又、メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどを挙げることができる。なお上記樹脂成分に配合する着色剤や電荷制御

樹脂成分	
カーボンブラック	5
クロム含金染料	3
低分子量ポリプロピレン	
(三洋化成社商品名 ビスコール 550 P)	5

上記トナー100重量部にアエロジル(日本アエロジル社製、商品名 K-972)0.3重量部を添加し、更にキャリアとして100/200メッシュのフエライトキャリアであつて抵抗値10<sup>11</sup>Ωのものを使用しシャープ社製SF-9500(複写機)を用いて10万枚のコピーを行なつた。

このコピーの過程で現像剤中のトナーの粒子分布をコールターカウンターを用いて測定し、同時に初期段階と10万枚コピー後におけるマクベス反射濃度計による画像濃度(I・D)及びバックグラウンド(BG)を測定した結果表1のとおりであつた。

剤は従来公知の材料の中から適宜選択して使用され、熔融混練後粉砕分級して本発明のトナーを得ることができる。

#### (実施例)

以下本発明の実施例について述べる。

#### 実施例1

分子量  $M_n = 6,700$   $M_w = 27,800$  で最大ピークの高さ/第3番目の高さ=2.5のステレン-ブチルアクリレート共重合体であつて、その共重合体成分の組成比が80:20にして、第1図に示すような3つの極大値を有する重合体を樹脂成分として用いてトナーを製造した。分子量分布の測定は、カラムに昭和電工社製 shodex A-80M を用い、日本分光工業製 TWINCLE を用いて測定した。

分子量測定用の標準物質には東洋ソーダ(株)製標準ポリスチレンを用いた。又、検出機には昭和電工製 shodex RI-12 を用いた。

トナーの組成は下記のとおりである。

表1 コピー後の粒子径分布

特性		コピー枚数	初期	10万枚後
粒子径分布	0 ~ 5.0 $\mu m$		0.6 %	0.7 %
	~ 10.0 $\mu m$		45.4 %	46.8 %
	~ 16.0 $\mu m$		51.9 %	50.4 %
	~ 20.2 $\mu m$		1.8 %	1.7 %
	20.2 ~		0.3 %	0.4 %
画像濃度			1.40	1.35
バックグラウンド			0.42	0.47

表1から明らかなとおり10万枚のコピーをしても本発明のトナーは現像中に粒子径分布の変動がきわめて少く機械的衝けきに強いことが確認された。

又、コピー枚数が10万枚を越えてもコピー画像にかぶりは発生せず、又、画像濃度の低下も無かつた。

又、自動原稿送り装置、自動両面コピー装置を用いてコピーを行なつたところ、裏ヨゴレは極め

て少なく、良好な画像を得ることができた。又、定着強度(95%)でオフセット性も良好であつた。

#### 実施例 2

分子量  $M_n = 6,300$   $M_w = 30,400$  で最大ピークの高さ/第3番目の高さ = 2.6 のスチレン-ブチルメタクリレート共重合体であつて、その共重合体成分の組成比が70:30にして第2図に示すような3ヶの極大値を有する重合体を樹脂成分として用いてトナーを製造した。

トナーの組成は下記のとおりである。

樹脂成分 90重量部  
カーボンブラック 4重量部  
クロム合金染料 2重量部  
低分子量ポリプロピレン 4重量部  
(三洋化成社商品名 R-972)

上記トナー100重量部にアエロジル(日本アエロジル社製、商品名 R-972)0.5重量部を

又、コピー枚数が10万枚を越えてもコピー画像に画像濃度の低下やかぶりの発生は起らず、良好であつた。

又、自動原稿送り装置、自動両面コピー装置を用いてコピーを行なつたところ裏汚れの発生は殆ど無かつた。

#### 比較例 1

分子量  $M_n = 10,200$   $M_w = 28,300$  のスチレン-ブチルアクリレート共重合体であつて、その共重合体成分の組成比が80:20にして、第3図に示すような分子量分布を持つ樹脂成分を用いた外は実施例1と同様な組成のトナーを作成し、実施例1と同様な試験を行なつた。

このトナーは定着とオフセットは良好であつたが、コピー枚数が5万枚を越えたところからかぶりが出始めた。また自動原稿送り装置と自動画面コピー装置を用いてコピーを行なつたところ、給紙ローラと原稿画像が一致したところでは裏ヨゴレ(ID0.4)が発生した。

更に5万枚コピー後の現像機中のトナーの粒子

添加し、キャリアとして実施例1と同様のキャリアを用い、東芝社製レオドライ9110(複写機)を用いて10万枚のコピーを行なつた。

このコピーの過程で現像剤中のトナーの粒子分布と画像濃度およびバックグラウンドを実施例1と同様に測定したところ、表2に示すとおりであつた。

表 2

特性	コピー枚数	初 期	10万枚後
粒子径分布	0 ~ 5.04 $\mu m$	1.0 %	1.1 %
	~ 10.08 "	53.0 "	55.4 "
	~ 16.00 "	42.7 "	40.3 "
	~ 20.2 "	3.2 "	3.1 "
	20.2 ~ "	0.1 "	0.1 "
画 像 濃 度		1.42	1.30
バックグラウンド		0.31	0.32

表2から明らかなとおり、10万枚のコピーをしても本発明のトナーは現像中に粒子径分布の変動が少なく機械的衝げきに強いことが確認された。

径分布と画像濃度とバックグラウンドを測定したところ表3のとおりであつた。

表 3

特 性	コピー枚数	初 期	5万枚後
粒子径分布	0 ~ 5.04 $\mu m$	0.7 %	5.3 %
	~ 10.08 "	48.3 "	49.9 "
	~ 16.00 "	48.4 "	44.2 "
	~ 20.2 "	2.4 "	0.5 "
	20.2 ~ "	0.2 "	0.1 "
画 像 濃 度		1.43	1.30
バックグラウンド		0.31	1.25

表3から明らかなとおり5万枚のコピー後は多少粒径のトナーが増加し機械的衝げきに弱いものであつた。

これに附ずいして、画像濃度の低下と、バックグラウンド増加もみられた。

#### 比較例 2

分子量  $M_n = 25,000$   $M_w = 180,000$

のステレン-ブチル

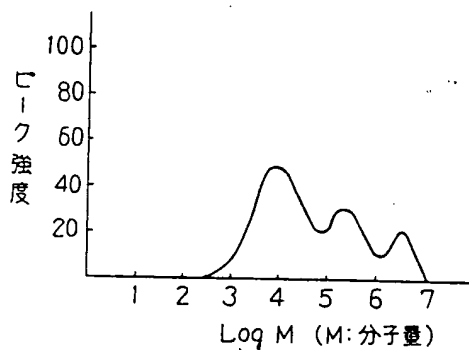
タクリレート共重合体であつて、その共重合体成分の簡単な説明 ① 特許出願の要約  
 の組成比が70:30にして第4図に示すような 第1図、第2図は本発明の実施例のトナーに用  
 分子重量分布を持つ樹脂成分を用いた外は実施例2 許される共重合体の分子量分布を示す図で、第3  
 と同様な組成のトナーを作成し、実施例2と同様 図、第4図は比較例のトナーに用いられる共重合  
 な組成のトナーを作成し、実施例2と同様な試験 体の分子量分布を示す図である。  
 を行なつた。

画像濃度については初期 ( $ID = 1.4 \times 10^{-1}$ ) から  
 10万枚後 ( $0.7 \times 10^{-1}$ ) と実用的に問題はなかつた  
 が、初期からオフセットが発生し、3万枚位から  
 定着ロールの汚れが付くようになった。 昭和63(1988)3月1日

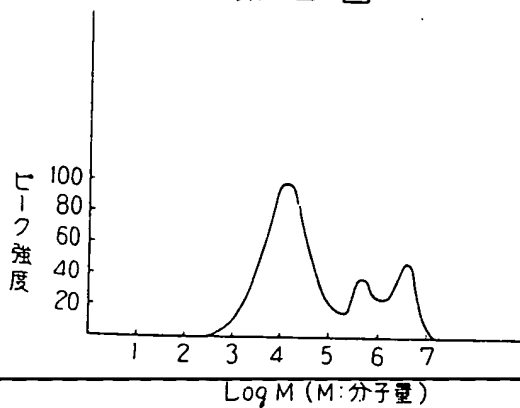
(発明の効果) 志 東京都大田区下 代理人 弁理士 竹内 守

本発明によれば、コピー枚数の増加とともに、  
 現像機中で微粉が発生することが極めて少なくな  
 り、コピー枚数が増えても安定した画像を得るこ  
 とが出来、画像濃度の低下、かぶりなどの発生が  
 極めて少なくなり、自動原稿送り装置、自動両面  
 コピー装置などを用いた場合のコピー面と紙との  
 摩擦による裏汚れの発生が極めて少なくなり、定  
 着性とオフセット性は何等損われることが無かつ  
 た。

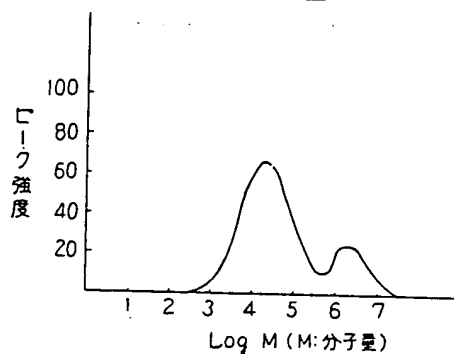
第1図



第2図



第3図



第4図

